

含氟丙烯酸酯共聚乳液及其膜表面特性的研究*

赵兴顺 丁小斌** 张军华 郑朝晖 潘 毅 朱 珠 彭宇行**

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

摘 要 以十二烷基硫酸钠(SDS)和 OP-10 混合乳化剂,制备了甲基丙烯酸全氟辛基乙酯(FMA8)-甲基丙烯酸丁酯(BMA)-甲基丙烯酸(MAA)共聚乳液.通过 DSC、FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 对共聚物的结构、组成进行了表征研究.采用 JZHY-180 界面张力仪研究了共聚乳液膜表面的性质,结果表明,随着共聚物中全氟单体含量的增加,共聚物膜的表面能显著降低,当全氟单体的含量达到 25 wt% 时,其表面能降低到 19.74 mJ/m^2 . X-ray 光电子能谱(XPS)对共聚物表面原子组成的分析结果表明,共聚物表面氟的含量远高于其平均含量,证明了含氟基团的趋表现象.经退火处理,共聚物膜表面的氟含量增加,表面自由能降低.

关键词 甲基丙烯酸全氟烷基乙酯,乳液共聚,表面自由能,氟,丙烯酸酯

由于全氟(甲基)丙烯酸酯聚合物中含有全氟侧链基团,因此其表面自由能较低,从而具有良好的拒水、拒油性,被广泛用于纺织、皮革、包装等领域^[1].近年来,基于环保和资源的要求,水基环保性全氟(甲基)丙烯酸酯聚合物乳液成了研究的热点^[2-8].由于含氟类单体在水中的溶解度很小,因此,采用乳液聚合法制备含氟聚合物时通常需要加入大量的有机溶剂(如丙酮),否则会在聚合及存放过程中发生分层现象,一方面导致含氟单体的转化率降低,另一方面影响贮存稳定性^[9].为制备稳定含氟乳液,根据“相似相容”原则,通常选用含氟表面活性剂^[10,11],但该类表面活性剂种类少、价格贵.此外,也可选用具有较长疏水链段的表面活性剂,但使用此类表面活性剂对反应条件要求苛刻,致使反应不易控制^[12].以十二烷基硫酸钠和 OP-10 为复合乳化体系,经超声预乳化处理,制得了稳定的 FMA8-BMA-MAA 三元共聚物乳液.通过 $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR、DSC、JZHY-180 和 XPS 等手段,对制备的含氟乳液的组成、结构和共聚物膜的表面成分、性质等进行了系统表征研究,发现并证实了含氟基团在乳液成膜过程中的趋表现象,研究表明退火处理有助于氟组分向膜的表面富集.

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸全氟辛基乙酯(FMA8, Aldrich)、甲基丙烯酸丁酯(BMA, Acros)、甲基丙烯酸

(MAA, Acros)、过硫酸钾、十二烷基硫酸钠(SDS)、OP-10 均为国产分析纯试剂.以上试剂均直接使用.

1.2 聚合

在装有搅拌、回流冷凝管的 150 mL 四口烧瓶中,加入去离子水 25 g、SDS/OP-10(1:2)混合乳化剂 0.4 g,搅拌约 30 min.另于 50 mL 的烧瓶中加入 10 g 混合单体 FMA8、BMA、MAA(如无特殊说明单体的重量比均为 FMA8/BMA/MAA = 20/76/4)和上述含有乳化剂的去离子水 15 g,混合均匀后,再经超声乳化 1 h,得到单体预乳液.然后,将余下的 10 g 含有乳化剂的去离子水升温至 80°C ,在 N_2 气保护下,开始滴加上述预乳化单体和 5 g 1% 的过硫酸钾水溶液.用 3 h 将单体预乳液及过硫酸钾水溶液滴加完毕后,继续反应 7 h,最后用氨水将乳液的 pH 值调至 7 左右,得到稳定的乳液.

1.3 样品制备和测试

1.3.1 样品制备 将乳液直接涂敷于玻璃片上,在一定温度下干燥成膜.

1.3.2 产物表征 共聚物的结构采用 $^1\text{H-NMR}$ (Bruker AC-P 300MHZ,溶剂为氘代氯仿)、DSC (DuPont 9900,升温速率 10K/min , N_2 气氛)及 FT-IR (Nicolet 200SV, KBr 涂膜)进行表征.

1.3.3 表面张力的测定 采用 JZHY-180 界面张力仪于室温下测定样品的表面张力,取 6 次测试结果的平均值.

1.3.4 共聚物表面分析 采用 KRATOS 公司

* 2003-03-11 收稿,2003-04-23 修稿; ** 通讯联系人

XSAM-800 型 X-ray 光电子能谱测定。

2 结果与讨论

2.1 产物表征

图 1 中列出了 P(BMA-MAA) 无氟聚合物 (a) 和 P(FMA8-MA-MAA) 含氟聚合物 (b) 的红外谱图。比较两图谱可以看到在 (b) 中 1200 cm^{-1} 附近出现了一 CF_2 的特征吸收峰, 另外在 670 cm^{-1} 处出现了一 CF_2CF_3 的吸收峰, 表明聚合物 (b) 中含氟基团的存在。聚合物的 DSC 曲线 (图 2) 可以看出产物只有一个玻璃化温度 T_g , 由此可证明反应产物是共聚物, 而不是共混物。产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图及各峰的归属见图 3, 其中 $\delta = 4.26$ 的峰为靠近氟烷基的 $-\text{OCH}_2$ 基团, 进一步确认了所合成的共聚物为 P(FMA8-BMA-MAA)。

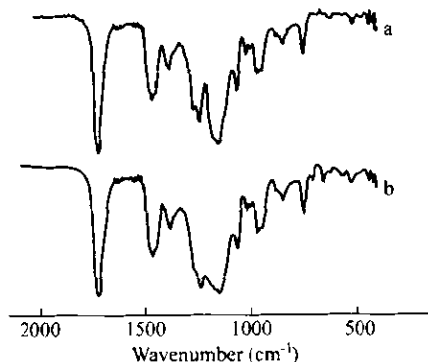


Fig. 1 FTIR spectra of copolymers
a) P(BMA-MAA); b) P(FMA8-BMA-MAA)

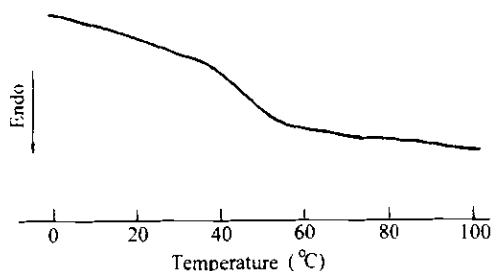


Fig. 2 DSC curve of P(FMA8-BMA-MAA) copolymer

2.2 接触角与表面自由能

由于含氟聚合物具有较低的表面能, 使含氟聚合物显示出较强的憎水、憎油的特性。采用乳液聚合法合成了不同全氟单体含量的 FMA8-MBA-MAA 三元共聚物, 通过测定水和二碘甲烷在其表面接触角的变化, 研究了全氟单体含量对共聚物

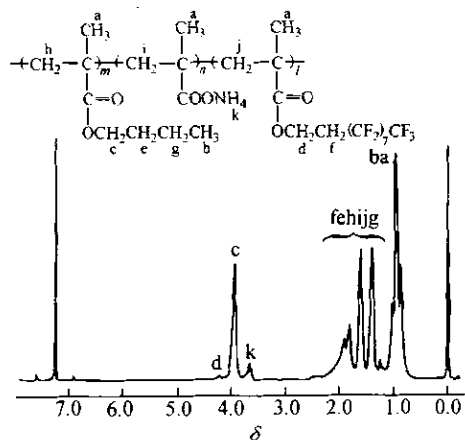


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P(FMA8-BMA-MAA) copolymer

表面性能的影响。

Young's 方程给出了接触角 θ 、固体表面张力 γ_s 、固液界面张力 γ_{sl} 和液体表面张力 γ_l 的关系:

$$\cos\theta = (\gamma_s - \gamma_{sl})/\gamma_l \quad (1)$$

Fowkes^[13] 认为物体的表面张力可以分解成色散和极性两部分:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2)$$

其中 γ^d 、 γ^p 分别为表面张力的色散部分和极性部分。

Owens 和 Wendt^[14] 在此基础上得到了半经验方程:

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (3)$$

式中 θ 为接触角, 角标 L 代表润湿试剂, 角标 S 代表固体。

由上述方程和两种表面张力 γ_l 及其色散部分 γ^d 和极性部分 γ^p 都已知的润湿试剂, 便可求出固体表面的表面自由能 γ_s 、 γ_s^d 和 γ_s^p 。本文选用 Wu^[15] 建议的两种润湿试剂蒸馏水和二碘甲烷, 其中水的 γ 、 γ^d 和 γ^p 分别为 72.8 、 21.8 和 50.0 mJ/m^2 ; 二碘甲烷的 γ 、 γ^d 和 γ^p 分别为 50.8 、 49.5 和 1.3 mJ/m^2 。

根据测得的表面张力结果, 由上述公式计算得到的共聚物膜的表面自由能, 结果见图 4。可以看到, 随着共聚物中全氟单体含量的增加, 其表面能显著降低, 当全氟单体的含量为由 $0\text{ wt}\%$ 增加到 $25\text{ wt}\%$ 时, 其表面能由 39.88 mJ/m^2 降低到 19.74 mJ/m^2 。乳液共聚物的表面能随着全氟单体的含量增加而降低的幅度小于溶液法制备的含氟嵌段共聚物 (对于 BMA-*b*-FAEM 嵌段共聚物, 当

含氟单体量为 7.6 wt% 时,表面能为 15.97 mJ/m²;^[16]其原因可能为(1)由于在体系中引入了功能单体甲基丙烯酸以及使用了表面活性剂,成膜后部分表面活性剂和亲水的羧基会附着在膜表面,导致表面能有所升高;(2)由于本实验合成的为无规共聚物,使得部分氟组分被包埋于乳胶粒子内,在一定程度上降低了成膜后表面氟的含量.

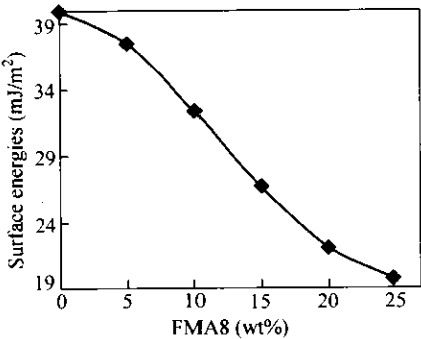


Fig. 4 The effect of FMA8 content on the surface energies of copolymers Polymerization conditions: 10 g monomers (FMA8/BMA/MAA ratios are 0/96/4, 5/91/4, 10/86/4, 15/81/4, 20/76/4, 25/71/4 respectively), 30 g H₂O, 0.4g SDS/OP-10(2:1), 0.05 g KPS

2.3 共聚物膜的表面分析

2.3.1 共聚物表面的氟含量 由 Gibbs 吸附公式可知,表面张力越低,表面过剩越大,趋表现象越明显.由于氟原子核对其外电子及成键电子云的束缚作用较强,C—F 键的可极化性低,所以含有大量 C—F 键化合物的分子间作用力较低^[17],具有很低的表面自由能.因此,含氟聚合物显示出强烈的表面聚集的趋势.通过对含氟聚合物膜表面氟含量的研究结果(表 1 所示)表明共聚物表面的氟含量远远高于共聚物中氟的平均含量,证实了在成膜过程中含氟组分向共聚物-空气界面聚集的趋势.基于 Langmuir 的独立表面作用原理,Shafirin^[18]等指出,有机物表面润湿性能是由固体表面原子或暴露的原子团性质和堆积决定的,与内部原子及分子的性质和排列无关.根据这一理论,结合图 4 和表 1 中的数据,可以得出共聚物的低表面能是由于全氟组分在表面聚集的结果.

对于两组分体系,例如其中一种组分为共聚物中无氟部分,另一种为含氟部分,由 Gibbs 吸附公式可以推导出表面过剩量的表达式^[19]:

$$\Gamma_1 = - \frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d\ln c}$$

其中 c 为组分的浓度, R 为气体常数, T 为温度.

Table 1 Fluorine Content(F_{1s}) of the Copolymer Surface

Sample	Copolymer FMA8/MBA/MAA (wt%)	Average fluorine content in the copolymer(mol%)	Fluorine content (mol%) (Tate-off angle = 5°)
1	0/96/4	0	0
2	10/86/4	4.63	7.41
3	20/76/4	9.37	17.34
4	30/66/4	14.23	21.22

因此从中可以得出,如果组分 1 具有比组分 2 更低的表面张力,那么, $(d\gamma/d\ln c) < 0$, 则组分 1 在表面的过剩量 Γ_1 将大于零,即组分 1 会在表面聚集.基于此原理,如果对含氟聚合物进行热处理,当处理温度高于聚合物的玻璃化温度时,在热焓的驱动下,含氟结构单元将逐渐向聚合物-空气界面运动,在聚合物表面富集,从而使聚合物表面的氟含量增加,表面自由能降低.

根据以上分析,我们将共聚物膜(FMA8/BMA/MAA = 20/76/4)在 80℃ 的温度下退火处理 48 h,利用 X-ray 光电子能谱和界面张力仪分别测定了退火前后共聚物表面的氟含量(Take-off Angle = 5°)及其表面自由能,结果(表 2 所示)表明共聚物表面的氟含量有大幅增加,同时共聚物表面能由 22.15 mJ/m² 降低到 18.99 mJ/m².这一结果与上面的分析是一致的,即退火处理可使全氟链段在共聚物-空气界面重新排列、富集,从而使共聚物表面的氟含量增加,表面能降低.

Table 2 Effect of annealing on the surface of the copolymer

	Before annealing	After annealing
Fluorine content(%)	17.34	21.24
γ_s (mJ/m ²)	22.15	18.99

2.3.2 共聚物表面的原子组成 变角 XPS 技术是获得共聚物深度信息的有效途径之一,由于 $D = d\sin\theta$ (D 是出射角为 θ 时的信息深度, d 是出射角为 90° 时的信息深度)^[20].因此,通过改变出射角的角度,可以获得共聚物表面不同深度的信息.

图 5 为出射角度对共聚物(FMA8/BMA/MAA = 20/76/4)表面 F、C、O 3 种原子组成的曲线图.从中可以看出,随着出射角从 1° 增加到 10°,即共聚物表层深度的增加,氟原子含量迅速降低,但当出射角大于 10° 后,氟原子的含量降低较为缓慢.相反,随着出射角度的增加,碳原子的含量逐渐上升,而氧的含量却基本保持恒定.根据共聚配方计

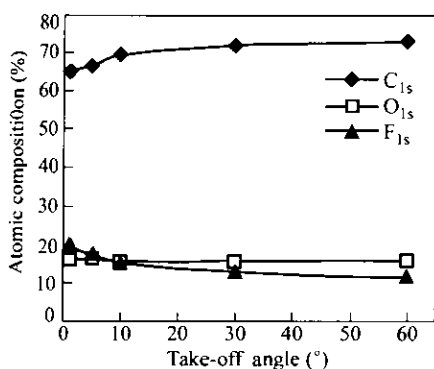


Fig. 5 Atomic compositions according to Take-off angle

算得到氟原子的理论含量为 9.37%, 通过比较发现, 表面层中氟的含量远远高于理论值, 该结果进一步证实了全氟烷基基团具有很强的“趋表”能力。

综上所述, 以常规乳化剂 SDS 和 OP-10, 采用乳液聚合法制备了 FMA8-BMA-MAA 三元无规共聚物。经研究发现, 随着共聚物中全氟单体含量的增加, 共聚物的表面能显著降低, 当全氟单体的含量达到 25 wt% 时, 其表面能降低到 19.74 mJ/m²。此外, 共聚物表面氟的含量远高于其平均含量, 说明有大量的含氟基团富集在共聚物-空气界面。共聚物膜经一定温度退火处理后, 膜表面的氟含量会进一步增加, 表面自由能降低。

REFERENCES

- 1 Nakanichi H. In: Salamone J C ed. Polymeric Materials Encyclopedia. Boca Raton: FL CRC Press, 1996. 1536 ~ 1539
- 2 Masahiro M, Tsukasa A, Masaki F, Ryosuke H. EP patent, C09k, 1195420. 2002-04-10
- 3 Ito K, Kamata T. JP patent, C09k, 6287548. 1994-10-11
- 4 Cheng S Y, Chen Y J, Chen Z G. J Appl Polym Sci, 2002, 85: 1147 ~ 1153
- 5 Landfester K, Rothe R, Antonietti M. Macromolecules, 2002, 35: 1658 ~ 1662
- 6 Ha J W, Park I J, Lee L B, Kim D K. Macromolecules, 2002, 35: 6811 ~ 6818
- 7 Cheng Shiyuan(程时远), Chen Yanjun(陈艳军), Wang Kangli(王康丽). Acta Polym Sin(高分子学报), 2002, (5): 560 ~ 565
- 8 Zhou Yuming(周钰明), Xu Qunhua(徐群华), Huang Jingyan(黄静艳). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 22(12): 2126 ~ 2127
- 9 Winnik M A, Feng J. Colloid Interface Sci, 1997, 2: 192 ~ 197
- 10 Nobuyuki T, Yoshuki S. JP patent, C08l, 61231044. 1986-10-15
- 11 Herbert R, Manfred S, Joachim L, Karl W. DE patent, C08f, 3403880. 1985-01-31
- 12 Linemann R F, Malner T E, Brandsch R, Bar G, Ritter W, Mülhaupt R. Macromolecules, 1999, 32(6): 1715 ~ 1721
- 13 Fowkes F M. Ind Eng Chem, 1964, 56(12): 40 ~ 49
- 14 Owens D K, Wendt R C. J Appl Polym Sci, 1969, 13: 1741 ~ 1750
- 15 Wu S. Polymer Interface and Adhesion. New York: Basel, 1982. 169 ~ 173
- 16 Li Kun(李鲲), Guo Jianhua(郭建华), Li Xinxin(李欣欣), Wu Pingping(吴平平), Han Zhewen(韩哲文). Acta Polym Sin(高分子学报), 2002, (2): 235 ~ 241
- 17 Holloway J H. Surface Coatings International, 1995, (2): 50 ~ 57
- 18 Jiang Wenxian(蒋文贤). Special Surfactants(特种表面活性剂), Beijing(北京): Light Industrial Press(轻工业出版社), 1995. 98 ~ 100
- 19 Adamson A W. Physical Chemistry of Surfaces. 5th Ed. New York: Interscience Publishers, 1960. 73 ~ 81
- 20 Seah M P, Smith G C. Surf Interface Anal, 1991, 17: 225 ~ 229

PREPARATION AND SURFACE PROPERTIES OF ACRYLATE COPOLYMER LATEX CONTAINING FLUORINE

ZHAO Xingshun, DING Xiaobin, ZHANG Junhua, ZHENG Zhaohui, PAN Yi, ZHU Zhu, PENG Yuxing

(*Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041*)

Abstract Copolymer latex containing perfluorooctylethyl methacrylate was prepared by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate SDS and OP-10 as emulsifier. The copolymer was characterized by using DSC, FT-IR and ^1H -NMR techniques. Surface properties of the copolymer film were measured by contact angle measurements (JZHY-180). The results show that the surface free energies of copolymer films decrease drastically with increasing the concentration of FMA8, and can reach 19.74 mJ/m^2 when the concentration of FMA8 used in copolymerization increases to 25 wt%. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to investigate the atomic compositions of the surface of copolymers. It was found that the content of fluorine on the surface of copolymers is higher than the value calculated according to the feeds. Our investigation verified that groups containing fluorine tend to enrich at the copolymer-air interface. Through annealing treatment, the content of fluorine on the surface of copolymers was found to increase, which resulted in further decrease of surface free energies.

Key words Perfluoroalkylethyl methacrylate, Emulsion copolymerization, Surface energy, Fluorine, Acrylate